
(54) SURFACTANT CONSISTING OF ACYLATED COLLAGEN AND ACYLATED
GELATIN AND ITS PRODUCTION

(11) 61-234918 (A) (43) 20.10.1986 (19) JP
(21) Appl. No. 60-74408 (22) 10.4.1985
(71) KOKEN K.K. (72) TETSURO NAMIKI(3)
(51) Int. Cl'. B01F17/30

PURPOSE: To obtain the title neutral and soluble surfactant with less toxicity and irritating property by acylating the side-chain amine group of collagen or gelatin with a 2~26 C fatty acid and a 2~8 C dicarboxylic acid.

CONSTITUTION: A fatty acid anhydride is added to a collagen or gelatin soln. to acylate the collagen or gelatin (about 5~40% acylation rate). A 2~26 C fatty acid is used and propionic acid, heptanic acid and myristic acid are preferably used. Then the material is acylated (about 60~95% acylation rate) by using a 2~8 C dicarboxylic acid anhydride. Succinic acid is preferably used as the dicarboxylic acid. The material is made lipophilic by the acylation with the fatty acid and made water-soluble in the neutral region by the acylation with the dicarboxylic acid. Accordingly, the obtained surfactant can be utilized in the various fields of cosmetics, food, etc., which are mostly used in the neutral region.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-234918

⑬ Int. Cl.
B 01 F 17/30

識別記号

厅内整理番号
8317-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月20日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 アシル化コラーゲン又はアシル化ゼラチンよりなる界面活性剤及びその製造方法

⑯ 特願 昭60-74408

⑰ 出願 昭60(1985)4月10日

⑱ 発明者 並木 哲朗 青梅市青梅650

⑲ 発明者 古瀬 正康 相模原市南台3-8-9

⑳ 発明者 黒柳 能光 八王子市初沢町1429の30

㉑ 発明者 宮田 晖夫 東京都新宿区下落合3-6-29 314号

㉒ 出願人 株式会社 高研 東京都新宿区下落合3-5-18

㉓ 代理人 弁理士 田中 宏

明細書

1 発明の名称

アシル化コラーゲン又はアシル化ゼラチン
よりなる界面活性剤及びその製造方法

2 特許請求の範囲

1. コラーゲン又はゼラチンの側鎖アミノ基を
炭素数2～26の脂肪酸及び炭素数2～8のジカ
ルボン酸でアシル化して得たアシル化コラーゲン
またはアシル化ゼラチンよりなる界面活性剤

2. 脂肪酸がプロピオン酸、ヘプタン酸及びミ
リスチン酸からなる群から選ばれた酸である特許
請求の範囲第1項記載の界面活性剤

3. ジカルボン酸がコハク酸である特許請求の
範囲第1項記載の界面活性剤

4. コラーゲンまたはゼラチンに炭素数2～
26の脂肪酸又はその官能誘導体を反応させてコ
ラーゲンまたはゼラチンの側鎖アミノ基の一部を
アシル化させたのち、炭素数2～8のジカルボン
酸又はその官能誘導体を反応させて残余の側鎖ア
ミノ基の一部又は全部をアシル化することを特徴

とするアシル化コラーゲン又はアシル化ゼラチン
よりなる界面活性剤の製造方法

5. 酸の官能誘導体が酸無水物である特許請求
の範囲第4項記載の界面活性剤の製造方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は界面活性剤にして、人体に対して毒性
及び刺激性が少ないのみならず特に中性で可溶と
し親水性を増し化粧品、医薬品及び食品の乳化剤
や防腐剤として使用するに適した界面活性剤及び
その製造方法に関する。

(従来の技術及び解決すべき問題点)

現在、界面活性剤は工業分野をはじめ非常に多
くの分野で使用され、その種類も多種多様である。
しかし界面活性剤が多く使用されるにしたがって、
人体への影響或は環境の汚染といった問題が生じ、
界面活性剤の機能、効率と共に安全性が望まれる
ようになり、特に化粧品や食品の分野では人体に
対して安全な界面活性剤が強く要求されている。
最近、化粧品の分野では手荒れ等の少ない界面活

性剤が登場したが未だ毒性及び刺激性という点で満足すべきものではない。このような情勢下において、本発明者らは、より毒性及び刺激性が少なく生分解能の高い界面活性剤として生体の構成成分であるコラーゲン又はその熱変性によって得られるゼラチンを脂肪酸によりアシル化したアシル化コラーゲン又はアシル化ゼラチンを得た。(特願昭

号参照)しかし、このアシル化コラーゲン又はアシル化ゼラチンはpH 3近傍の酸性溶液には溶解して分子状分散するが、pH 6~8の中性域では沈殿を生じ分子状分散しないため、中性域で使用すると効率が悪いという欠点があった。ところが通常化粧品や食品に使用する場合はpHは7近辺の中性域で用いられることが多く、このため脂肪酸のみでアシル化したコラーゲン又はゼラチンからなる界面活性剤の通用範囲は制限される結果となった。

本発明者らはこのアシル化コラーゲン又はアシル化ゼラチンを中性域で可溶化して分子状分散するようにし、より使いやすい効率の良い界面活性

イン酸、2,3-ジメチルマレイシ酸等または芳香族ジカルボン酸であるフタル酸等何れでもよいが、特にコハク酸が最も好ましい。(コハク酸を用いてアシル化する場合を以後サクシニル化という。)

しかして、本発明の界面活性剤は、コラーゲン又はゼラチンの側鎖アミノ基の一部を炭素数2~26の飽和一塩基脂肪酸でアシル化することにより親油性が高められ、残りのアミノ基の全部又は一部をジカルボン酸によってアシル化することにより等電点を大きく変化させ(等電点約4.5に変化させる)中性域(pH約6~8)でも可溶化させることができ、したがって中性溶液で溶解し分子状分散できると同時に親水性を高めより効率の高い界面活性剤とすることができる。また本発明の界面活性剤のアシル化率は使用する脂肪酸の種類、脂肪酸とジカルボン酸との割合等によって種々変更できるが一般に脂肪酸の炭素数及びアシル化率が増加するにしたがって親油性となりジカルボン酸については、このアシル化率が増加するにし

剂を提供すべく種々研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明はコラーゲン又はコラーゲンを熱変性により得られるゼラチンの側鎖アミノ基の一部又は全部を炭素数2~26の脂肪酸及び炭素数2~8のジカルボン酸でアシル化したアシル化コラーゲン又はアシル化ゼラチンよりなる界面活性剤であって、アシル化に使用される炭素数2~26の脂肪酸としては飽和もしくは不飽和脂肪酸であって、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、n-吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラクリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、リシノール酸、オレイン酸、リノール酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、セロチン酸等何れでもよいが特にプロピオン酸、ヘプタン酸、ミリスチン酸が好ましく、またジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸であるマロン酸、コハク酸、グルタル酸或はマレイン酸、2-メチルマレ

たがって親水性となり中性域(pH 6~8)で溶解しやすくなる。通常、脂肪酸によるアシル化率は5~40%ジカルボン酸によるアシル化率は60~95%程度のものが最適である。

本発明の界面活性剤は通常コラーゲン又はゼラチンの側鎖アミノ基の一部を脂肪酸又はその官能誘導体でアシル化したのち、ジカルボン酸又は官能性誘導体でアシル化することによって得られるが先にジカルボン酸又はその官能性誘導体でアシル化したのち、脂肪酸又はその官能誘導体でアシル化することによっても得られる。これらアシル化反応に際しては酸またはその官能性誘導体のうち、反応性の点で酸無水物が最も使用しやすい。具体的には予めコラーゲン溶液又はゼラチン溶液のpHを8~14に調整しコラーゲンの場合は25℃以下、ゼラチンの場合は30~40℃とし、脂肪酸無水物を搅拌しながら添加してコラーゲン分子又はゼラチン分子のヒアミノ基の一部をアシル化する。さらに同様の条件でジカルボン酸無水物を添加し残余のヒアミノ基の全部又は一部を

アシル化することによって得られる。

以下、本発明を実施例をもって説明する。

実施例 1

アテロコラーゲン 1.5 g ($\epsilon - \text{NH}_2$ 量約 0.006 mol) を水 500 ml に溶解し NaOH で pH 1.2 に調整した。これを搅拌しながらプロピオン酸無水物 0.002 モルをアセトン 20 ml に溶解したものをお徐々に添加し室温 (20°C ~ 25°C) で 3 時間反応させる。反応中遊離のプロピオン酸のため pH が低下するため 1 N NaOH 溶液を加え、常に pH 1.2 に保った。反応後 TNBS 法によりアシル化率を測定した結果 20% のアシル化率であった。このアシル化コラーゲンを pH 1.0 に調整後無水コハク酸 0.024 モルをアセトンに溶解したものをお搅拌しながら徐々に加え室温 (20°C ~ 25°C) で反応させた。この時 pH が遊離コハク酸により低下するので 1 N NaOH 溶液で pH 1.0 に維持した。反応後 pH を 4.5 に調整してアシル化サクシニル化コラーゲンを沈澱させ遠心分離機 (5000 rpm, 30 分間) で沈澱を築め、pH 4.5

アテロコラーゲン 1.5 g ($\epsilon - \text{NH}_2$ 量約 0.006 モル) を水 500 ml に pH 3 で溶解後 1 N NaOH で pH 1.2 に調整した。これをミキサーで搅拌しながらミリスチン酸無水物 0.002 モルを 5 ml のテトラヒドロフランに溶解したのち、更に 1.5 ml のアセトンで希釈した溶液を徐々に加え実施例 1 と同様の操作を行いミリスチン酸によるアシル化コラーゲンを得た。アシル化率 15% であった。これを実施例 1 と同様に琥珀酸無水物でサクシニル化したミリスチン酸によるアシル化サクシニル化コラーゲンを得た。サクシニル化率は 8.3% であった。

実施例 4

実施例 1 ~ 3 で得られたアシル化サクシニル化コラーゲン及びアシル化サクシニル化ゼラチンの pH 6.5 の中性溶液を用いて水とオリーブ油との任意の割合のものを乳化したところ良好な分散状態の乳化物が得られた。

(発明の効果)

以上、述べたように生体の構成成分であるコラ

の水で 3 回洗浄した。この沈澱を同容のエタノールで脱水を 3 回行い風乾しプロピオン酸によるアシル化サクシニル化コラーゲンを得た。TNBS 法による修飾率(全アシル化率)の測定結果は 9.8% であった。

アテロコラーゲンの代りに酸可溶性コラーゲン、塩可溶性コラーゲンを使用しても同様であった。

実施例 2

ゼラチン 1.5 g ($\epsilon - \text{NH}_2$ 量 0.006 モル) を水 150 ml に加熱溶解し、この溶液を pH 1.2 に調整し 0.002 モルのヘプタン酸無水物を 20 ml アセトンに溶かした溶液を添加し、温度 35 ~ 40°C で実施例 1 と同様の操作によりアシル化を行った。得られたアシル化ゼラチンのヘプタン酸によるアシル化率は約 2.5% であった。これを実施例 1 と同様の操作により琥珀酸によりサクシニル化し、ヘプタン酸によるアシル化サクシニル化ゼラチンを得た。サクシニル化率は 7.5% であった。

実施例 3

ーゲン又はこれを熱変性したゼラチンを原料として一塩基脂肪酸及び二塩基性カルボン酸でアシル化することにより従来のものに比して毒性及び刺激性が少なく効率の良い界面活性効果を有し、且つ中性の pH 領域で水に可溶である界面活性剤が得られ、化粧品、食品をはじめとする多くの分野で利用しやすく、特に医薬品、化粧品等の分野に適した界面活性剤として提供しうる効果を有するものである。

出願人 株式会社 高研

代理人 田中 宏